

特許協力条約

PCT

特許性に関する国際予備報告（特許協力条約第二章）

（法第12条、法施行規則第56条）
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 09 JUN 2005

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 F-1201	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP2004/019296	国際出願日 (日.月.年) 24.12.2004	優先日 (日.月.年) 26.12.2003
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. ⁷ C08J5/12, C08J7/00, 7/02, A61M5/14 // C08L9:00		
出願人 (氏名又は名称) JSR株式会社		

<p>1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。 法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。</p> <p>2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。</p> <p>3. この報告には次の附属物件も添付されている。</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> 附属書類は全部で 13 ページである。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面の用紙（PCT規則70.16及び実施細則第607号参照）</p> <p><input type="checkbox"/> 第I欄4.及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙</p> <p>b. <input type="checkbox"/> 電子媒体は全部で _____ (電子媒体の種類、数を示す)。 配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。（実施細則第802号参照）</p>	
<p>4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 第I欄 国際予備審査報告の基礎</p> <p><input type="checkbox"/> 第II欄 優先権</p> <p><input type="checkbox"/> 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成</p> <p><input type="checkbox"/> 第IV欄 発明の単一性の欠如</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明</p> <p><input type="checkbox"/> 第VI欄 ある種の引用文献</p> <p><input type="checkbox"/> 第VII欄 国際出願の不備</p> <p><input type="checkbox"/> 第VIII欄 国際出願に対する意見</p>	

国際予備審査の請求書を受理した日 22.04.2005	国際予備審査報告を作成した日 25.05.2005		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 宏樹	4 J	9272
	電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (2004年1月)

第I欄 報告の基礎

1. この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。

☐ この報告は、_____ 語による翻訳文を基礎とした。
それは、次の目的で提出された翻訳文の言語である。

- ☐ PCT規則12.3及び23.1(b)にいう国際調査
☐ PCT規則12.4にいう国際公開
☐ PCT規則55.2又は55.3にいう国際予備審査

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書

第 1, 5-9, 11-14, 16, 19, 23, 25-28 ページ、出願時に提出されたもの
第 2-4, 10, 15, 17, 18, 20-22, 24 ページ*、22.04.2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの
第 _____ ページ*、_____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☒ 請求の範囲

第 2, 6, 7, 10-12 項、出願時に提出されたもの
第 _____ 項*、PCT19条の規定に基づき補正されたもの
第 1, 4, 5, 8, 9 項*、22.04.2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの
第 _____ 項*、_____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☒ 図面

第 1, 2 ~~ページ~~/図、出願時に提出されたもの
第 _____ ページ/図*、_____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの
第 _____ ページ/図*、_____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☒ 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☒ 請求の範囲 第 3 項
☐ 図面 第 _____ ページ/図
☐ 配列表(具体的に記載すること) _____
☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) _____

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 第 _____ ページ/図
☐ 配列表(具体的に記載すること) _____
☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) _____

* 4. に該当する場合、その用紙に“superseded”と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	2, 5-9, 11, 12	有
	請求の範囲	1, 4, 10	無
進歩性 (IS)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1, 2, 4-12	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1, 2, 4-12	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則 70.7)

文献1: JP 2001-162723 A (東海ゴム工業株式会社)
2001. 06. 19

文献2: WO 2003/018685 A2
(BAXTER INTERNATIONAL INC.)
2003. 03. 06

文献3: JP 2003-190274 A (日本ゼオン株式会社)
2003. 07. 08

文献4: JP 2000-245851 A (テルモ株式会社)
2000. 09. 12

請求項1, 4, 10は、国際調査報告で引用した文献1に記載されているから、新規性を有しない。

文献1には、ブタジエンゴムに接合性を向上させるための表面改質処理を施した後に、熔融状態のポリアミドと接合、固着せしめる工程を備えた複合体の製造方法が記載されている。上記表面改質処理については、従来よりエラストマーや樹脂といった高分子化合物の表面を改質せしめるに際して一般的に用いられている各種の手法を採用できることが説明されている(文献1の【0030】)。そして、その手法の具体例として空気中における紫外線照射処理(文献1の【0032】)、空気、酸素ガス存在下のプラズマ放電処理又はコロナ放電処理(文献1の【0033】)、空気、酸素ガス存在下でのプラズマジェット処理(文献1の【0034】)が挙げられているから、文献1には、実質的にオゾンによる表面処理が記載されていると言える。これらの表面処理により、ブタジエンゴム表面の水接触角は低減するものと推測される。

補充欄

いずれかの欄の大きさが足りない場合

第 V 欄の続き

請求項 2, 6 は、国際調査報告で引用した文献 1 により、進歩性を有しない。

文献 1 記載の接合法を公知のシンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエンに適用することは、当業者が容易に想到し得たことである。また、文献 1 には、表面処理の条件が求められる接合の程度に応じて適宜に設定される旨が記載されているから、水接触角の差を本出願の請求項 6 のように設定することは、当業者が実験的になし得た程度のことである。

請求項 1, 2, 4-12 は、国際調査報告で引用した文献 2, 3 及び文献 1, 4 により、進歩性を有しない。

文献 2, 3 には、シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエンを用いた部材と他の樹脂部材とを接合して構成されている輸液用の部材が記載されており、文献 2 には溶剤接着法による接着の構成、及び接着を行う成形体の表面を粗く処理しておくことにより接合強度が増すことも開示されている。ここで、文献 1, 4 には、ポリブタジエンの接合強度を向上させる方法として、ブタジエン成形体の各種手法による表面処理が開示されているから、文献 2, 3 における接合に際して、文献 1, 4 に開示されたブタジエンの表面処理を行うようにすることは、当業者が容易に想到し得たことである。

(1) ポリブタジエン成形品の表面の水接触角をオゾン処理により低減させる工程（以下「(1) 工程」ともいう）と、

(2) 上記オゾン処理により水接触角が低減されたポリブタジエン成形品を極性樹脂成形品と接着する工程（以下「(2) 工程」ともいう）、
とを含むポリブタジエン成形品の接着方法に関する。

ここで、上記ポリブタジエンとしては、結晶化度が5%以上のシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンが好ましい。

上記(1) 工程により得られる水接触角が低減されたポリブタジエン成形品の水接触角(CA_{BR})は、80度以下である。

上記極性樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ABS樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアルキルアクリレート樹脂、ポリアルキルメタクリレート樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニルおよびポリ塩化ビニリデン樹脂の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。

上記(1) 工程により得られた水接触角が低減されたポリブタジエン成形品の水接触角(CA_{BR})と極性樹脂成形品の水接触角(CA_{PR})との差(ΔCA)は、+60度～-15度である。

上記(2) 工程における接着としては、有機溶剤による接着が好ましい。

上記有機溶剤としては、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、アセトン、および酢酸エチルの群から選ばれた少なくとも1種が好ましく挙げられる。

(2) 工程における接着に際しては、(1) 工程により得られた水接触角が低減されたポリブタジエン成形品および極性樹脂成形品を、あらかじめ、上記有機溶剤で処理することが好ましい。

次に、本発明は、上記ポリブタジエン成形品の接着方法により得られるポリブタジエン複合成形品に関する。

また、本発明は、上記ポリブタジエン複合成形品を少なくとも含む医療用部材に関する。

さらに、本発明は、上記医療用部材を構成要素とする輸液セットに関する。

発明の効果

- [0005] 本発明によれば、上記ポリブタジエン成形品の表面にオゾン処理により、極性基を植え付けることにより、ポリブタジエン成形品の表面の水接触角を低減させることで、極性樹脂成形品との接合(接着)力を向上させ、また、これらの成形品の溶剤を選ぶ(組み合わせる)ことで、さらに接合力を向上させることができる。

図面の簡単な説明

- [0006] [図1]本発明のポリブタジエン複合成形品(医療用部材)を構成要素とする輸液セットの平面図である。

[図2](a)はコネクターの概略図で、(b)はチューブの概略図である。

符号の説明

- [0007] 10 輸液セット
11 点滴筒
12 輸液バッグ
13 穿刺針
14 輸液排出用管
15 接続部材(コネクター)
16 キャップ
17 ローラ
18 クレンメ
19 接合部材
T1, T2 チューブ

発明を実施するための最良の形態

- [0008] ポリブタジエン成形品

本発明のチューブなどのポリブタジエン成形品を構成するポリブタジエンとしては、

(A)シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン単独で、あるいは、(A)シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンおよび(B)その他の熱可塑性ポリマーとの組成物が好ましく用いられる。この(A)シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンは、結晶化度が5%以上、好ましくは10~40%の結晶性を有するシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンであり、その融点は、好ましくは50~150℃、さらに好ましくは60~140℃の範囲にある。結晶化度・融点がこの範囲にあることにより、引張強度、引裂強度などの力学強度と柔軟性のバランスに優れる結果となる。

[0009] なお、結晶化度が5~25%程度までのシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン(以下「低結晶RB」ともいう)は、柔軟性に優れるので、チューブ本体として用いられる。しかしながら、この低結晶化度RBは、融点が低いので(融点=約70~95℃)、耐蒸気滅菌性に劣る。このため、後述するように、電子線照射により、架橋させて耐熱性を付与することが望ましい。

一方、結晶化度が25~40%程度のシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン(以下「高結晶RB」ともいう)は、融点が比較的高い(融点=約105~140℃)が、一方、硬度が高く柔軟性に劣るので、コネクターとして好ましく用いることができる。

[0010] 本発明に用いられる(A)シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンは、例えば、1, 2-結合含有量が70%以上のものであり、例えば、コバルト化合物およびアルミノオキサンを含有する触媒の存在下に、ブタジエンを重合して得られるものであるが、この製造方法に限定されるものではない。

[0011] 本発明に用いられる(A)シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンのブタジエン結合単位における1, 2-結合含有量は、通常、70%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。1, 2-結合含有量が70%以上であることにより、当該1, 2-ポリブタジエンが良好な熱可塑性エラストマーとしての性質が発揮される。

[0012] 本発明に用いられる(A)シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンは、ブタジエン以外の共役ジエンが少量共重合していてもよい。ブタジエン以外の共役ジエンとしては、1, 3-ペンタジエン、高級アルキル基で置換された1, 3-ブタジエン誘導体、2-アルキル置換-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。

このうち、高級アルキル基で置換された1, 3-ブタジエン誘導体としては、1-ペン

力なくすような配慮が必要である。重合反応が所望の段階まで進行したら反応混合物をアルコール、その他の重合停止剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加し、次いで通常の方法に従って生成重合体を分離、洗浄、乾燥して本発明に用いられるシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンを得ることができる。

[0031] 本発明に用いられる(A)シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンの重量平均分子量は、好ましくは1万～500万、さらに好ましくは1万～150万、特に好ましくは5万～100万である。重量平均分子量が1万未満では流動性が極端に高く、加工が非常に困難となり、また成形品(医療用部材)がべたつくため好ましくなく、一方、500万を超えると流動性が極端に低く、加工が非常に困難となり好ましくない。

[0032] 一方、(B)熱可塑性ポリマーとしては、上記(A)成分以外の熱可塑性樹脂および/または熱可塑性エラストマーであり、具体的には、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、これらの水素化物(SEBS、SEPS)、上記シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン以外のポリブタジエン(BR)、ABS樹脂、ポリイソプレン、各種ポリエチレン(LLDPE、ULDPE、LDPE)、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-アクリル酸エステルコポリマー、およびエチレン-メタクリル酸コポリマーの群から選ばれた少なくとも1種である。

[0033] (B)成分の配合量は、(A)～(B)成分の合計量100質量部中に、40質量部以下、好ましくは0～35質量部である。40質量部を超えると、(A)成分の使用割合が少なくなり、(A)成分本来の柔軟性が失われる。

[0034] なお、本発明に用いられる組成物において、上記(A)～(B)成分以外に、必要に応じて、滑剤、フィラーまたは発泡剤などの添加剤を含有してもよい。上記添加剤の具体例としては、パラフィンオイル、シリコンオイル、液状ポリイソプレン、液状ポリブタジエン、エルカ酸アミド、ステアリン酸アミドなどの滑剤のほか、タルク、シリカ、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、ガラス、カーボンファイバー、ガラスバルーンなどのフィラー、および、松本油脂社製のマイクロスフェア、ADCA、OBSh、重曹、AIBNなどの発泡剤を挙げることができる。

なお、滑剤の使用量は、樹脂成分、すなわち(A)～(B)成分の合計100質量部に

ル、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースザンテート、セルロースニトレート、セルロースエーテル、カルボキシメチルセルロース、セルロースエーテルエステル、フッ素樹脂、FEP、ポリクロトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン樹脂、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリカーボネート、CR-39、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホンアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルエステル、ポリケイ皮酸ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルエーテル、ポリイソブチルビニルエーテル、ポリメチルビニルエーテル、ポリフェニレンオキシド、ポリブチレンテレフタレートなどを、また熱硬化性プラスチックとして、アミノ樹脂、アニリン樹脂、尿素樹脂、ポリスルホンアミド、メラミン樹脂、アリル樹脂、フタル酸ジアリル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、レゾルシノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、低収縮不飽和ポリエステル、フラン樹脂などが挙げられる。

このうち、好ましい極性樹脂は、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ABS樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂およびポリ塩化ビニリデン樹脂が挙げられる。

[0049] なお、極性樹脂の溶解度パラメーター(SP値)は、好ましくは9~13、さらに好ましくは9.5~12である。

ここで、溶解度パラメーターは、John Wiley & Son社出版「ポリマーハンドブック」1999年、第4版、セクションVII第682~685頁)に記載のグループ寄与法でSmallのグループパラメーターを用いて算出した値である。例えば、ポリメタクリル酸メチル(繰返単位分子量100g/モル、密度=1.19g/cm³として(以下、単位省略))9.25

[0053] [数2]

$$\delta_s = \frac{\sum_{i=1}^{i=q} \delta_i W_i}{\sum_{i=1}^{i=q} W_i} \dots \dots (2)$$

[0054] 例えば、2段階で重合し、1段階目にスチレン75質量%とアクリロニトリル25質量%からなる共重合体が50質量部得られ、2段階目にメタクリル酸メチルの重合体が50質量部得られたとすると、この2段階の重合で得られた重合体の溶解度パラメーターは、スチレン(75質量%)－アクリロニトリル(25質量%)共重合体の溶解度パラメーター 9.95とポリメタクリル酸メチルの溶解度パラメーター 9.25 (cal/cm³)^{1/2}を用いて式(2)に代入して9.60 (cal/cm³)^{1/2}の値が得られる。

[0055] 溶解度パラメーターを上記範囲内にとすると、オゾン処理し水接触角が低減されたポリブタジエン複合成形品の水接触角に近接し、極性溶剤にて溶剤接着するさいに、高い接着強度が得られるという効果を奏する。

溶解度パラメーターが9未満では、極性溶剤による接着力が不十分となり好ましくない。一方、13を超えると薬物吸着が強くなりコネクター用途には適さない。

このような溶解度パラメーターを満足する極性樹脂としては、上記の好ましい極性樹脂が挙げられる。

[0056] なお、本発明に用いられる極性樹脂成形品としては、上記各種の極性樹脂からなる、コネクター、輸液セット補助具などが挙げられる。

[0057] 本発明のポリブタジエン成形品の接着方法は、(1)ポリブタジエン成形品をまずオゾン処理することにより、ポリブタジエン成形品の表面に後記記載の極性基を導入し、次いで(2)オゾン処理されたポリブタジエン成形品と極性樹脂成形品とを接着する工程を含むものである。

[0058] (1)工程(水接触角低減工程)

(1)工程としては、ポリブタジエン成形品の表面の水接触角を低減させる手段であ

り、オゾン処理が挙げられる。

[0059] オゾン処理：

オゾン処理は、ポリブタジエン成形品をオゾンに暴露することによって行われる。暴露方法は、ポリブタジエン成形品を、オゾンが存在する雰囲気中に所定時間保持する方法、オゾン気流中に所定時間暴露する方法などの適宜の方法で行うことができる。

[0060] ここで、オゾンは、空気、酸素ガス、または酸素添加空気などの酸素含有気体をオゾン発生装置（紫外線照射装置など）に供給することによって発生させることができる。得られたオゾン含有気体を、ポリブタジエン成形品を保持してある容器、槽などに導入して、オゾン処理を行う。オゾン含有気体中のオゾン濃度、暴露時間、暴露温度の諸条件は、極性樹脂成形品種類および表面改質の目的に応じて適宜定めることができる。

[0061] オゾン処理の条件は、ポリブタジエン成形品の形状などにより異なる。酸素または空気の気流を用い、流量20～2,000ml/minで、1～200mg/lの濃度のオゾンを発生させて、温度0～80℃、時間1分～24時間で処理することができる。例えば、オゾン濃度10～80mg/lで、室温下、20～30分程度の処理が適当である。また、フィルム形状の場合は、オゾン濃度1～20mg/l程度で、室温下、30分～6時間程度の処理が適当である。空気を用いた場合の発生オゾン濃度は酸素を用いた場合の約50%となる。

[0062] オゾン処理により、ポリブタジエン成形品の表面には酸化を主とする反応によって、過炭酸基(—C—O—OH)が導入され、その一部は水酸基(—OH)やカルボニル基(C=O)などの官能基に変化すると推定される。

[0070] 以上の(1)工程は、上記オゾン処理単独で、あるいは、電子線処理、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、紫外線レーザー処理、化学処理と組み合わせて用いることができる。

例えば、(1)工程は、オゾンの存在下で紫外線レーザー処理することがポリブタジエン成形品の水接触角を低減させる面から好ましい。

[0071] 上記(1)工程により、ポリブタジエン成形品の表面の水接触角を低減させることができる。

この理由は、上記したように、オゾン処理により、ポリブタジエン成形品の表面に

例えばカルボニル基、カルボキシ基、水酸基、アルデヒド基などの極性基を導入することにより、水接触角が低減されるものと推定される。

ここで、水接触角は、処理された板状のポリブタジエン成形品に水を静かに一滴乗せたときの接触角を、市販の自動接触角計、例えば協和界面科学社製の自動接触角計により測定することができる。

[0072] (1)工程で処理されたポリブタジエン成形品の水接触角は、通常、80度以下、好ましくは75度以下、さらに好ましくは10度～70度である。80度を超えると、極性樹脂成形品との接着に劣り、また、極性溶剤を使用できない問題が発生する。

なお、上記極性樹脂の水接触角は、通常、80度～20度、好ましくは78度～30度、さらに好ましくは75度～40度である。

したがって、(1)工程により得られた水接触角が低減されたポリブタジエン成形品の水接触角(CA_{BR})と極性樹脂成形品の水接触角(CA_{PR})との差(ΔCA)は、通常、+60度～-15度、好ましくは+60度～-10度、さらに好ましくは+60度～-5度、特に好ましくは+50度～0度である。

[0073] なお、ポリブタジエン自体の溶解度パラメーターは、通常、8.3～8.5、好ましくは8.4であるが、(1)工程で処理された後のポリブタジエン成形品の溶解度パラメーターは、通常、9.0～12.0、好ましくは9.3～11.0と上昇し、上記極性樹脂の溶解度パラメーターに近づく。したがって、(1)工程は、ポリブタジエンと極性樹脂との溶解度パラメーターを近似させることによって、接着性が向上するということもできる。

[0074] 以上の(1)工程は、ポリブタジエン成形品と極性樹脂成形品とを接着させる際に、該ポリブタジエン成形品に適用されるが、これに加えて、極性樹脂成形品に適用することも可能である。

この場合、極性樹脂成形品への上記各処理の条件は、ポリブタジエン成形品と同様である。

[0075] (2)工程(接着工程)

本発明では、次いで、(1)工程の処理により、水接触角が低減されたポリブタジエン成形品を極性樹脂成形品と接着する。

接着方法としては接着の際に透明性を損ねない、溶剤接着、超音波接着、あるいは高周波接着、接着剤を使用した接着(UV硬化アクリルタイプ瞬間接着剤、シアノアクリレートタイプ瞬間接着剤を含む)などが挙げられるが、好ましくは溶剤接着である。

ここで、溶剤接着は、ポリブタジエン成形品および／または極性樹脂成形品に溶解可能な有機溶剤を用いて、両者を接着するものである。

溶剤接着は、ポリブタジエン成形品および極性樹脂成形品の共通する有機溶剤を用いてもよく、また、それぞれに可溶な有機溶剤を個別に用いてもよい。

上記接着用の有機溶剤としては、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、トルエン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチルなどが挙げられる。

この接着の条件としては、ポリブタジエン成形品と極性樹脂成形品の接着個所を接着用溶剤に浸漬したり、接着溶剤を吹き付けたり、接着溶剤を刷毛、端布などで塗布するなどの手段により、実施することができる。

なお、上記の各接着に際しては、上記接着の共通する有機溶剤または個別の有機溶剤を組み合わせ用いて、ポリブタジエン成形品および極性樹脂成形品を、それぞれ、あらかじめ処理することが望ましい。

[0076] 本発明によれば、(1)工程においてオゾン処理で処理されたチューブなどのポリブタジエン成形品とコネクタなどの極性樹脂成形品とを接着することにより、接着個所が強固に接着されたポリブタジエン複合成形品が得られる。

[0077] 次に、本発明のポリブタジエン複合成形品(医療用部材:チューブおよびチューブ接続部を有するコネクタ)を用いた輸液セットについて、図1を用いてさらに具体的に説明する。

この輸液セット10は、輸液バッグ12内の輸液排出用管14との結合のための接続部材(コネクタ)15と、接続部材15と点滴筒11とを接続する第1のチューブT1と、点滴筒11と穿刺針13とを接続する第2のチューブT2と、輸液速度を調整するためのクレンメ18と、穿刺針13を被包するキャップ16とを有している。なお、符号19は、第2のチューブT2と穿刺針13とを接続するための接合部材である。

[0078] ここで、穿刺針13としては、先端に穿刺用刃先を有する中空のステンレス鋼などが

量基準である。また、実施例中の各種の測定は、以下に従った。

[0083] シートの透明性

成形温度150℃

金型温度20℃

2mm厚み射出成形シートの曇価で判定。

曇価はガードナー社製HAZEメーターで測定した。

判定

3未満 : ○良好(商品価値有り)

3以上5未満 : △

5以上 : ×不良(商品価値無し)

[0084] 300%引張応力(柔軟性評価)

成形温度150℃で作製した2mm厚みプレス成形シートをJIS3号ダンベルにて打ち抜き、島津製万能引張試験機AG10kNEを用いて応力を測定し柔軟性を判定。

判定

5MPa未満 : ○良好(柔軟性が振動を吸収し商品価値有り)

5MPa以上、10MPa未満: △

10MPa以上 : ×不良(柔軟性が乏しく振動が伝わり商品価値無し)

[0085] 接着テスト用テストピース作製

日本製鋼所社製の射出成形機N-100を用いて幅20mm×長さ100mm×厚み2mm成形品を、1, 2ポリブタジエン[JSR社製RB810(1, 2-ビニル結合含量=90%、密度=0.901×10³kg/m³)]は成形温度130℃/金型温度20℃、ポリエステル樹脂(イーストマンケミカル社製EasterDN010)は成形温度270℃/金型温度30℃、ポリカーボネート樹脂(三菱エンジニアリングプラスチック社製ユーピロンS-3000R)は成形温度270℃/金型温度30℃、ABS樹脂(テクノポリマー社製テクノABS810)は成形温度240℃/金型温度30℃でそれぞれ成形し接着テスト用テストピースに供した。

[0086] オゾン処理

岩崎電気社製の低圧水銀ランプ型 OC2507(25W7灯)を用いて、予め脱脂処

請求の範囲

- [1] (補正後) (1) ポリブタジエン成形品の表面の水接触角を、オゾン処理により低減させる工程と、
(2) 上記オゾン処理により水接触角が低減されたポリブタジエン成形品を極性樹脂成形品と接着する工程、
とを含むポリブタジエン成形品の接着方法。
- [2] ポリブタジエンが、結晶化度5%以上のシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンである請求項1記載のポリブタジエン成形品の接着方法。
- [3] (削除)
- [4] (補正後) 上記(1)工程により得られる水接触角が低減されたポリブタジエン成形品の水接触角(CA_{BR})が80度以下である請求項1または2記載のポリブタジエン成形品の接着方法。
- [5] (補正後) 極性樹脂がポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ABS樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアルキルアクリレート樹脂、ポリアルキルメタクリレート樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂およびポリ塩化ビニリデン樹脂の群から選ばれた少なくとも1種である請求項1～4いずれかに記載のポリブタジエン成形品の接着方法。
- [6] (1)工程により得られた水接触角が低減されたポリブタジエン成形品の水接触角(CA_{BR})と極性樹脂成形品の水接触角(CA_{PR})との差(ΔCA)が+60度～-15度である請求項1～5いずれかに記載のポリブタジエン成形品の接着方法。
- [7] (2)工程における接着が有機溶剤による接着である請求項1～6いずれかに記載のポリブタジエン成形品の接着方法。
- [8] (補正後) 有機溶剤がシクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、アセトン、および酢酸エチルの群から選ばれた少なくとも1種である請求項7記載のポリブタジエン成形品の接着方法。
- [9] (補正後) (1)工程により得られた水接触角が低減されたポリブタジエン成形品および極性樹脂成形品を、あらかじめ、請求項8記載の有機溶剤で処理する請求項7または8記載のポリブタジエン成形品の接着方法。

日本国特許庁 22. 4. 2005

- [10] 請求項1～9いずれかに記載のポリブタジエン成形品の接着方法により得られるポリブタジエン複合成形品。
- [11] 請求項10記載のポリブタジエン複合成形品を少なくとも含む医療用部材。
- [12] 請求項11記載の医療用部材を構成要素とする輸液セット。